

PUBLICATION NUMBER : 10007713  
PUBLICATION DATE : 13-01-98

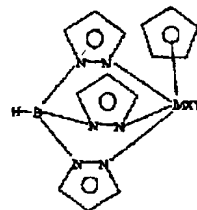
APPLICATION DATE : 26-06-96  
APPLICATION NUMBER : 08166459

APPLICANT : IND TECHNOL RES INST;

INVENTOR : CHO SEI;

INT.CL. : C08F 4/642 C08F 10/00

TITLE : CATALYST FOR POLYOLEFIN  
PRODUCTION, CATALYST  
COMPOSITION CONTAINING THE  
SAME, AND PRODUCTION OF  
POLYOLEFIN



(a)  $(\eta^5-C_5H_5) [HB(C_3H_5N_2)_3] Zr(OC_6H_5)_2$   
(b)  $(\eta^5-C_5H_5) [HB(C_3H_5N_2)_3] Zr(OC_6H_5)Cl$   
(c)  $[\eta^5-C_5(CH_3)_5] [HB(C_3H_5N_2)_3] Zr(OC_6F_5)_2$

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new catalyst for polyolefin production which comprises a transition metal containing tetrapyrazolyl borate and can give polyolefins without using methylaluminoxane or a boric ester.

SOLUTION: This catalyst is represented by formula I (wherein  $C_5R_nH_{5-n}$  is cyclopentadienyl; n is 0-5; R is a 1-6C alkyl, L is tetrapyrazolyl borate, hydrotrispyrazolyl borate or the like; M is a group 3A, 4A or 5A transition metal;  $a+n=m-2$ ; X and Y are each a halogen or a ligand represented by  $ER^1R^2R^3$ ; E is group 5B or 6B element; and  $R^1$  to  $R^3$  are each a 1-6C alkyl, an aryl or  $R^3$  is null). It is exemplified by formula II or formula III (wherein  $\eta^5-C_5H_5$  is cyclopentadienyl; and  $C_3H_3N_2$  is pyrazolyl). This catalyst has an excellent activity and can give a highly transparent polyolefin having a high molecular weight and a narrow molecular weight distribution without using methylaluminoxane or a boric ester when combined with a cocatalyst comprising a trialkylaluminum.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-7713

(43)公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642 10/00	M F G		C 0 8 F 4/642 10/00	M F G

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-166459  
(22)出願日 平成8年(1996) 6月26日

(71)出願人 390023582  
財団法人工業技術研究院  
台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號  
(72)発明者 王 先知  
台湾新竹縣竹東鎮金福街6巷25号  
(72)発明者 陳 意君  
台湾台中縣大甲鎮復興路18鄰45号  
(72)発明者 ▲ジャン▼ 淑華  
台湾苗栗縣卓蘭鎮新▲ツォ▼里中正路10鄰  
63号  
(72)発明者 蔡 敬誠  
台湾高雄市三民区錦州街56号  
(74)代理人 弁理士 小谷 悦司 (外2名)  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン製造用触媒、該触媒を含む触媒組成物、およびポリオレフィンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 メチルアルミノキサンやホウ酸エステルを共触媒として使用しなくともポリオレフィン類を製造することのできる触媒を提供する。

【解決手段】 式:  $(C_5 R_n H_{5-n}) (L) M X_a Y_b$

〔式中、 $C_5 R_n H_{5-n}$  は、置換された若しくは未置換のシクロペンタジエニル基 ( $n$ は0～5の整数、 $R$ は $C_1 \sim C_6$  のアルキル基)であり、 $L$ は、ホウ酸テトラヒドロシリル等、 $M$ は、3A族、4A族または5A族の遷移金属であり、 $a$ および $b$ は、 $a + b = m - 2$ の関係を満足する整数 ( $m$ は $M$ の原子価)であり、 $X$ および $Y$ は、互いに同一若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、または、 $ER^1 R^2$  若しくは $ER^1 R^2 R^3$  で表される配位子であり、ここで、 $E$ は5B族または6B族の元素であり、 $R^1$ 、 $R^2$  および $R^3$  は、互いに同一若しくは異なっても良く、 $C_1 \sim C_6$  のアルキル基等である〕で表されるポリオレフィン製造用触媒である。

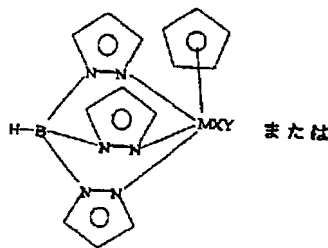
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式： $(C_5 R_n H_{5-n}) (L) MX_a Y_b$

【式中、

$C_5 R_n H_{5-n}$  は、置換された若しくは未置換のシクロペンタジエニル基 ( $n$ は0～5の整数、 $R$ は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基)であり、 $L$ は、ホウ酸テトラピラゾリル、ホウ酸ヒドロトリスピラゾリル、ホウ酸ジヒドロビスピラゾリルまたはホウ酸ヒドロトリス(3, 5-ジメチルピラゾリル)であり、 $M$ は、3A族、4A族または5A族の遷移金属であり、

$a$ および $b$ は、 $a + b = m - 2$ の関係を満足する整数 ( $m$ は $M$ の原子価)であり、 $X$ および $Y$ は、互いに同一若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、または、 $E$



で表される請求項1に記載のポリオレフィン製造用触媒

【請求項5】 (a)  $(\eta^5 - C_5 H_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OC_6 H_5)_2$ 、

(b)  $(\eta^5 - C_5 H_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OC_6 H_5)Cl$ 、

(c)  $(\eta^5 - C_5 H_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OC_6 F_5)_2$ 、

または

(d)  $(\eta^5 - C_5 H_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OC_6 F_5)_2$

【ここで、 $\eta^5 - C_5 H_5$  はシクロペンタジエニル基であり、

$(C_3 H_3 N_2)$  はピラゾリルである】で表される請求項1に記載のポリオレフィン製造用触媒。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の触媒、及びトリアルキルアルミニウムまたはジアルキルアルミニウムの共触媒を含有することを特徴とするポリオレフィン製造用触媒組成物。

【請求項7】 共触媒として、ホウ酸エステルおよびメチルアルミノキサンをいずれも含有しない請求項6に記載の触媒組成物。

【請求項8】 請求項6に記載のポリオレフィン製造用触媒組成物の存在下にオレフィンの重合反応または共重合反応を行うことを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

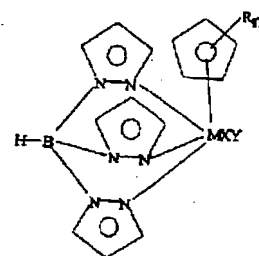
$R^1 R^2$  若しくは $ER^1 R^2 R^3$  で表される配位子であり、ここで、 $E$ は5B族または6B族の元素であり、 $R^1$ 、 $R^2$  および $R^3$  は、互いに同一若しくは異なっても良く、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、または置換されたアリール基である】で表されるポリオレフィン製造用触媒。

【請求項2】  $M$ が4A族の遷移金属であり、 $a$ および $b$ は共に1である請求項1に記載のポリオレフィン製造用触媒。

【請求項3】  $X$ または $Y$ の少なくとも1つが、 $ER^1 R^2$  または $ER^1 R^2 R^3$  で表される配位子である請求項1または2に記載のポリオレフィン製造用触媒。

【請求項4】 下記式：

【化1】



【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリオレフィン製造用触媒に関し、具体的には、メチルアルミノキサンやホウ酸エステルを共触媒として使用しなくともポリオレフィン類を製造することのできる触媒、および該触媒を含む触媒組成物に関するものである。本発明の触媒組成物は、優れた触媒活性を有しているため、エチレン等の重合はもとより、エチレンと、他の $\alpha$ -オレフィン類や高級アルキルオレフィン類等との共重合を容易に行うことができると共に、得られる重合体の分子量や分子量分布を任意に調節することが可能である。

## 【0002】

【従来の技術】可溶性のチーグラ-ナッタ触媒は、単一の触媒活性部位を有し、チタン、バナジウムおよび/またはアルミニウム錯体の混合物を含有するものであるが、その代表的なものとしてメタロセン類が挙げられる。メタロセン類は、ビス(シクロペンタジエニル)金属の総称であり、2個のシクロペンタジエニル基の間に金属が挟まれたサンドイッチ構造(2個のシクロペンタジエニル基が $\pi$ 結合により金属原子と結合している)を有している。この触媒は、商業的規模での $\alpha$ -オレフィンの重合に一般的に使用されており、特に、ポリエチレン等の重合体や、エチレンと $\alpha$ -オレフィン類との共重合体を製造するのに繁用されている。

【0003】しかしながら、チーグラ-ナッタ触媒の存在下に得られるポリオレフィン類は、分子量分布が相対的に広くなる、光透過性が悪くなるといった問題がある他、抽出可能物質の含有量が多くなる、重合過程では単量体濃度が相対的に低くなってしまふ等の不具合も経

じて見られた。そこで、これらの問題を解決すべく、チーグラ—ナツタ触媒の一部を改変させた種々の触媒、所謂チーグラ—ナツタ改質触媒の開発が試みられている。

【0004】可溶性チーグラ—ナツタ触媒を用いてポリオレフィンを製造する試みは、Breslow および NewburgがJ. Am. Chem. Soc., vol.81, PP81-86 (1959) のなかで最初に報告している。これは、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムおよびアルミニウムアルキルの混合物からなるメタロセンを触媒として使用するものであるが、この様なチーグラ—ナツタ改質触媒は、従来の触媒に比べて触媒活性などの点で劣るものであった。その後、1980年代に入って、SinnおよびKaminskyがAdvances in Organometallic Chemistry, vol. 18, P123(1980)で、或いはドイツ特許第2,608,933号および同2,608,863号、並びにヨーロッパ特許第35242号で、エチレン重合の際、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムを、共触媒としてアルミノキサンと共に使用することが効果的であることを報告した。

【0005】更に、ヨーロッパ特許出願第129368号(1984)には、ポリエチレン製造用触媒としてビス(シクロペンタジエニル)金属化合物を使用することが開示されている。具体的には、主触媒としてビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、共触媒としてメチルアルミノキサンを含有するエチレン重合用触媒組成物であり、同法で得られるポリエチレンは、分子量:140,000、分子量分布:3.5を有するものである。また、ヨーロッパ特許出願第128045号(1984)には、エチレン重合用触媒として、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジアルキルおよびビス(シクロペンタジエニル)チタンジアルキルが開示されている。この触媒の存在下に得られるポリエチレンの分子量は、320,000に増加したが、分子量分布も同様に5.51に増加した。更に、ヨーロッパ特許出願第260999号(1988)には、主触媒としてビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)クロロジルコニウム、および共触媒としてメチルアルミノキサンを含有するエチレン重合用触媒組成物が開示されている。この触媒を使用して得られるポリエチレンの分子量は、185,000に達することができ、しかも1.9という好ましい分子量分布を有する反面、触媒活性は、461gのポリエチレン(PE)/mmol·Zr·hrと非常に低かった。更に、ヨーロッパ特許出願第226463号(1987)には、エチレン重合用触媒として、ビス(シクロペンタジエニル)クロロチタンメチルが開示されている。

【0006】これらは、いずれも共触媒としてメチルアルミノキサンを使用した例であるが、その代わりに、大きなホウ素含有アニオンの存在下にポリエチレン類等を

製造する方法も提案されている。ヨーロッパ特許出願第277003号および同第277004号(1988)は、上記アニオンを初めて使用した例であるが、共触媒として、テトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリブチルアンモニウムおよび7,8-ジカルボランを使用している。

【0007】更に、日本特開昭63-218707(1988)には、主触媒としてビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタニウムを含有すると共に、共触媒としてメチルアルミノキサンおよび1,2-ジクロロエタンを含有するエチレン重合用触媒組成物が開示されている。この方法によれば、触媒活性を21,400gのポリエチレン/mol·Ti·hrまで高めることができた旨報告されている。更に最近では、ヨーロッパ特許出願第384171号(1990)において、触媒として、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタンおよびエチルアルミノキサンを使用することにより、エチレン重合における触媒活性を131kg·PE/g·Ti·時間までに改善できた旨報告されている。また、国際公開No. WO9109882(1991)では、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルクロムおよびホウ酸ジメチルアニリン—テトラ(ペンタフルオロフェニル)を含有する触媒組成物を使用することにより、ポリエチレンの分子量を594,000にまで高めることができると共に、分子量分布も2.15と一層狭くできることが開示されている。また、米国特許第5,258,475号には、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、アルミニウムトリメチル(即ち、トリメチルアルミニウム)、および酸化トリブチル錫を含有するエチレン重合用触媒組成物が開示されている。

【0008】その他に、ビス(シクロペンタジエニル)および芳香族環(例えばインデンやフルオレン)を配位子として含有する有機金属化合物からなる触媒も開示されている。例えばヨーロッパ特許出願第303519号(1987)には、エチレンと1-ヘキセンの共重合過程において、ジインデニルジクロロジルコニウム、メチルアルミノキサンおよび珪酸テトラエチルを含有する触媒組成物の使用が開示されており、16,800gのPE/gのZr·hrの触媒活性を示す旨報告されている。これら2つのインデン分子は、炭素原子やケイ素原子と一緒に結合することができ、例えば米国特許第4,871,705号(1990)には、ジメチルシランジイル基(Me<sub>2</sub>Si)と結合する為の方法が、ヨーロッパ特許出願第413326号(1991)には、イソプロピル基との結合を与える為の方法が夫々開示されている。

【0009】更に、エチレン重合用触媒として3個の環を含有するフルオレン化合物の使用も報告されている。例えば、ヨーロッパ特許出願第530908号(1993)には、ビス(シクロペンタジエニル)およびフルオ

レン基が金属原子(Zr)と $\pi$ 結合したものが、ヨーロッパ特許出願第528207号(1992)には、インデン基およびフルオレン基が金属原子(Zr)と $\pi$ 結合したものが夫々開示されており、いずれも所望の結合を得る為に、イソプロピル基が使用されている。一方、カナダ特許第2,067,525号には、エチレン重合用触媒として、2個の配位結合したフッ素原子がエチレン基を介してZr化合物と結合したものが開示されている。同公報に開示された触媒を使用すると、得られるポリエチレンの分子量は71,900に達することができ、しかも0.97の密度を有するものである。更に、ヨーロッパ特許出願第566988号(1994)には、エチレンと5-ノルボルネンの共重合用触媒としてフルオレンジルコニウム化合物を使用することが開示されている。

【0010】その他に、配位子としてモノ(シクロペンタジエニル)のみを含む有機金属系触媒も多数開示されている。例えば、エチレンと、4-メチル-1-ペンテンまたは1-ヘキセンとの共重合用触媒として、 $C_5Me_4SiMe_2NC(CH_3)_2ZrCl_2$ 、および共触媒としてメチルアルミノキサンを含有する触媒組成物[ヨーロッパ特許出願第416815号(1991)]； $C_5Me_4SiMe_2NC(CH_3)_2ZrMe_2$ 、および共触媒として $PhNMe_2H^+B(C_6F_5)_4^-$ を含有する触媒組成物[WO9200333(1992)]等が提案されている。このうち後者の触媒組成物を使用すると、ポリエチレンの分子量は900,000にまで達することができる。更に、米国特許第5,214,173号には、 $(C_5Me_5)(C_2B_9H_{11})ZrMe$ およびトリイソブチルアルミニウムを含有するポリエチレン製造用触媒組成物が開示されており、得られるポリエチレンの分子量は182,000であった。

【0011】この様に、ポリオレフィン類製造用触媒として、様々な触媒が提案されているが、いずれの触媒を使用したとしても、分子量、分子量分布および光透過性を全て良好なものとし、しかも抽出可能物質の含有量が少なく触媒活性も高いといった様な全ての特性を満足させることは困難であった。

【0012】

【発明の目的】本発明の目的は、エチレン等を重合したり、或いはエチレンと他の $\alpha$ -オレフィン類、ジオレフ

イン類、アセチレン系不飽和単量体類、環式オレフィン類とを共重合する為の触媒として好適に使用することのできる新規な有機金属化合物を提供することにある。詳細には、本発明の主たる目的は、共触媒として、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムを使用するが、高触媒活性を得る為に不可欠であったメチルアルミノキサンや大きなホウ酸エステルといった共触媒は使用することのないポリオレフィン製造用触媒組成物を提供することにある。更に本発明の他の目的は、上記触媒組成物を用いてポリオレフィンを効率よく製造することのできる方法を提供することにある。

【0013】

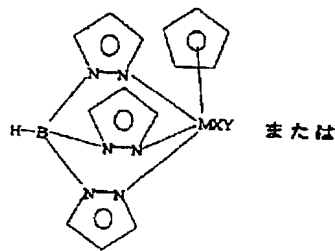
【発明の構成】本発明の有機金属化合物は、式： $(C_5R_nH_{5-n})(L)MX_aY_b$

[式中、 $C_5R_nH_{5-n}$ は、置換された若しくは未置換のシクロペンタジエニル基( $n$ は0~5の整数、 $R$ は $C_1$ ~ $C_6$ のアルキル基)であり、 $L$ は、ホウ酸テトラピラゾリル、ホウ酸ヒドロトリスピラゾリル、ホウ酸ジヒドロスピラゾリルまたはホウ酸ヒドロトリス(3,5-ジメチルピラゾリル)であり、 $M$ は、3A族( $Sc$ ,  $Y$ 等)、4A族( $Ti$ ,  $Zr$ 等)または5A族( $V$ ,  $Nb$ 等)の遷移金属であり、 $a$ および $b$ は、 $a+b=m-2$ の関係を満足する整数( $m$ は $M$ の原子価)であり、 $X$ および $Y$ は、互いに同一若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、または、 $ER^1R^2$ 若しくは $ER^1R^2R^3$ で表される配位子であり、ここで、 $E$ は5B族( $N$ 等)または6B族( $O$ ,  $S$ 等)の元素であり、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、互いに同一若しくは異なっても良く、 $C_1$ ~ $C_6$ のアルキル基、または置換されたアリール基である]で表されるものであり、この化合物は、エチレン等を重合したり、或いはエチレンと他のオレフィン類とを共重合する為の触媒として有用である。

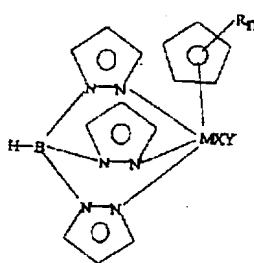
【0014】ここで、 $M$ が4A族の遷移金属(例えば $Ti$ ,  $Zr$ 等)であり、 $a$ および $b$ は共に1であるもの； $X$ または $Y$ の少なくとも1つが、 $ER^1R^2$ または $ER^1R^2R^3$ で表される配位子であるもの； $E$ が $O$ 、 $S$ または $N$ であるものは本発明の好ましい実施態様である。式中、 $L$ がホウ酸ヒドロトリスピラゾリル基である場合の構造式は下記の通りである。

【0015】

【化2】



または



【0016】本発明におけるより好ましい触媒は、下記(a)～(d)で表される。

(a)  $(\eta^5 - C_5 H_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OC_6 H_5)_2$

(b)  $(\eta^5 - C_5 H_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OCH_3)Cl$

(c)  $[\eta^5 - C_5 (CH_3)_5] [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OC_6 F_5)_2$

または

(d)  $(\eta^5 - C_5 H_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OC_6 F_5)_2$

[ここで、 $\eta^5 - C_5 H_5$  はシクロペンタジエニル基であり、 $(C_3 H_3 N_2)$  はピラゾリルである]

【0017】尚、本明細書において「 $C_1 \sim C_6$  のアルキル基」とは、炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基を意味し、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどが挙げられる。

【0018】また、「ハロゲン原子」としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。更に、「置換されたアリール基」としては、少なくとも1個の置換基で置換されたアリール基[例えば上述したハロゲン等の置換基で置換されたフェニル、トリル、ナフチル等]が挙げられる。

【0019】また、本発明のポリオレフィン製造用触媒組成物は、上記触媒、及びトリアルキルアルミニウムまたはジアルキルアルミニウムの共触媒を含有するものであり、共触媒として、ホウ酸エステルおよびメチルアルミノキサンのいずれも含有しない点で、従来の触媒組成物とは全く異なるものである。好ましくは、本発明の触媒組成物は、Mで代表される3A族、4A族または5A族の遷移金属原子と、アルミニウム原子の比が1:15～1:1、000の範囲になる様にトリアルキルアルミニウムまたはジアルキルアルミニウムが供給される。

【0020】この様な触媒組成物を使用すれば、高い触媒活性を発揮させることができ、高分子量、狭い分子量分布を有するポリエチレンやエチレンの共重合体を効率よく製造することができる点で非常に有用である。更に、本発明の触媒は、例えばシンジオタクチックポリスチレン(sPS)、シンジオタクチックポリプロピレン(sPP)、ゴムの酸化等の方法にも利用することができる。

【0021】また、本発明のポリオレフィンの製造方法は、上記触媒組成物の存在下にオレフィンの重合反応または共重合反応を行うものであり、その反応条件などは特に限定されず、通常使用される条件下に行うことができる。

【0022】以下実施例に基づいて本発明を詳述する。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは

全て本発明の技術範囲に包含される。

【0023】

【実施例】

実施例1:  $(\eta^5 - C_5 H_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OC_6 H_5)_2$  の合成

50mlの $CH_2 Cl_2$ 中に、1.32gの $(\eta^5 - C_5 H_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] ZrCl_2$  および0.79gの $KOC_6 H_5$ を加え、室温で5時間攪拌して反応させた後、濾過して白色の $KCl$ 沈澱物を除去した。残りの透明な濾液を蒸留して $CH_2 Cl_2$  溶媒を除去した後、トルエン/ペンタンの混合溶媒で再結晶化させて白色固体を得た(収率:66%)。

【0024】実施例2:  $(\eta^5 - C_5 H_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OCH_3)Cl$  の合成

20mlの $CH_2 Cl_2$ 中に、0.22gの $(\eta^5 - C_5 H_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] ZrCl_2$  および0.10gの $NaOC(CH_3)_3$ を加え、室温で24時間攪拌して反応させた後、濾過して白色の $NaCl$ 沈澱物を除去した。残りの透明な濾液を減圧蒸留させて $CH_2 Cl_2$  溶媒を除去した後、トルエン/ペンタンの混合溶媒で再結晶化させて白色固体を得た(収率:84%)。

【0025】実施例3:  $(\eta^5 - C_5 Me_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OC_6 F_5)_2$  の合成

20mlの $CH_2 Cl_2$ 中に、0.20gの $(\eta^5 - C_5 Me_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] ZrCl_2$  および0.17gの $NaOC_6 F_5$ を加え、室温で5時間攪拌して反応させた後、濾過して白色の $NaCl$ 沈澱物を除去した。残りの透明な濾液を減圧下で蒸留させて $CH_2 Cl_2$  溶媒を除去した後、トルエン/ペンタンの混合溶媒で再結晶化させて0.25gの白色固体を得た(収率:78%)。

【0026】実施例4:  $(\eta^5 - C_5 Me_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] Zr(OC_6 F_5)_2$  の合成

20mlの $CH_2 Cl_2$ 中に、0.22gの $(\eta^5 - C_5 Me_5) [HB(C_3 H_3 N_2)_3] ZrCl_2$  および0.21gの $NaOC_6 F_5$ を加え、室温で5時間攪拌して反応させた後、濾過して白色の $NaCl$ 沈澱物を除去した。残りの透明な濾液を減圧下で蒸留させて $CH_2 Cl_2$  溶媒を除去した後、トルエン/ペンタンの混合溶媒で再結晶化させて0.26gの白色固体を得た(収率:71%)。

【0027】実施例5:エチレンの重合

スターラー、温度調節器、エチレン供給孔、触媒供給孔、および安全弁を連結する為の孔として、その頂部に5つの孔が備えられた450ml容量のステンレス系圧力反応容器を用意した。使用前には、この反応容器を十分洗浄し、更に110℃で8時間乾燥させておくと共に、使用直前には、窒素を添加して該反応容器から予め酸素を除去しておいた。この様に予め清浄化させておいた反応容器中に、蒸留して脱ガス化させたトルエン20

0 mlを加えた後、反応温度を50℃に調節してから、4 mLのトルエンに溶解した $9.84 \times 10^{-6}$ モルのトリブチルアンモニウムを充填し、次いで、4 mLのトルエンに溶解した $1.64 \times 10^{-3}$ ミリモルの実施例1の生成物を添加した。50℃で5分間攪拌した後、150 psi gのエチレンガスを反応器中に加え、更に30分間反応させた。

【0028】重合反応完了後、エチレン圧力を解放した。次に、10 mlのイソプロパノールを反応器に充填して触媒/共触媒を不活性化させた後、濾過し、110℃で18時間乾燥することによりポリエチレン生成物を得た。触媒活性を算出すると、 $1.72 \times 10^5$  gのPE/g・Zr・hrになり、得られたポリエチレンの分子量はゲル透過クロマトグラフィーによれば174,037、分子量分布は3.08であった。

【0029】実施例6：エチレンの重合

触媒として実施例2の生成物を用いたこと以外は実施例5と同様にしてポリエチレンを製造した。触媒活性は $7.2 \times 10^3$  gのPE/g・Zr・hrであり、得られたポリエチレンの融点は132℃であった。

【0030】実施例7：エチレンの重合

触媒として実施例3の生成物を用いたこと以外は実施例5と同様にしてポリエチレンを製造した。触媒活性は $2 \times 10^3$  gのPE/g・Zr・hrであり、得られたポリエチレンの分子量は255,483、分子量分布は4.43、融点は134℃であった。

【0031】実施例8：エチレンの重合

触媒として実施例4の生成物を用いたこと以外は実施例5と同様にしてポリエチレンを製造した。触媒活性は $1.44 \times 10^5$  gのPE/g・Zr・hrであり、得られたポリエチレンの分子量は143,409、分子量分布は3.06、融点は135℃であった。

【0032】

【発明の効果】本発明の触媒は以上の様に構成されているので、優れた触媒活性を発揮させることができる結果、共触媒としてメチルアルミノキサンやホウ酸エステルを使用しなくとも、高分子量、狭い分子量分布、高い透明性を有するポリオレフィンが得られ、しかも抽出可能物質の含有量も少ないという利点が得られるので非常に有用である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 丁 晴

台湾台北市西藏路125巷15号2樓之1